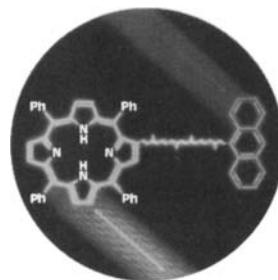


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

100 (1988) 2

Das Titelbild zeigt das Prinzip eines molekularen Lichtwandlers auf rein organischer Basis. Aus Anregungsspektren der Titelbild-Verbindung geht klar hervor, daß die Emissionsintensität der Tetraphenylporphyrinyl(TPP)-Endgruppe bei 665 nm (karminrot) in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge ein Maximum bei Anregung mit 256 nm-Licht hat; bei dieser Wellenlänge liegt das Absorptionsmaximum des Anthrylrests. Bei Anregung im Bereich der Polyenabsorption findet keine TPP-Emission statt. Nach selektiver Anregung des Anthrylrests mit UV-Licht wird Energie durch die Polyenkette transportiert, um vom TPP-Rest wieder abgestrahlt zu werden. Von derartigen Studien erhofft man sich Aufklärung über Mechanismen des Energie- transports in biologischen und abiotischen Systemen. Mehr darüber berichten F. Effenberger, H. C. Wolf et al. auf Seite 274ff. – Titelbildgestaltung: Illustration & Design, Mannheim.



## Aufsätze

**Hormone, Serumproteine und Enzyme sind als Therapeutica** seit der Markteinführung des Insulins (1923), des Thyroidhormons (1934), des Faktors VIII (1948) und des Calcitonins (1970) fest etabliert. Der Begriff Pharmaproteine ist aber nicht nur auf Therapeutica beschränkt, sondern umfaßt auch Diagnostica (Enzyme, monoklonale Antikörper) und neuerdings auch Vaccine (auf Basis definierter Einzelproteine und Oligopeptide). Möglich wurde die stürmische Entwicklung dieses Gebietes durch Gen- und Biotechnologie, die zur Entdeckung und Modifizierung neuer Proteine beitragen und es ermöglichen, sie im präparativen Maßstab herzustellen.

D. Blohm\*, C. Böllschweiler, H. Hillen

*Angew. Chem. 100 (1988) 213...231*

Pharmaproteine

**Zeolithe haben als Katalysatoren viele vorteilhafte Eigenschaften** – besonders hervorgehoben seien Formselektivität, Temperaturstabilität und Acidität. Diese Aluminosilicate werden nicht nur als Katalysatoren in der Petrochemie und Mineralölverarbeitung eingesetzt, sondern neuerdings auch für gezielte, hochselektive Synthesen im Zwischenprodukt- und Feinchemikalienbereich genutzt. Zu den Reaktionstypen, die mit Zeolithen katalysiert werden können, gehören elektro- und nucleophile Substitutionen, Doppelbindungs- und Skelettisomerisierungen sowie Additionen, Eliminierungen und Hydrierungen.

W. Hölderich\*, M. Hesse, F. Näumann

*Angew. Chem. 100 (1988) 232...251*

Zeolithe: Katalysatoren für die Synthese organischer Verbindungen

**Die Kooperation zwischen dem Chemiker und dem wenig kreativen, jedoch ungeheuer fleißigen und gedächtnisstarken Partner Computer** kann dazu beitragen, die Datenflut zu kanalisieren, die in Spektroskopie-Laboratorien, zum Teil schon vollautomatisch, erzeugt wird. Mit intelligenten Computersystemen ist bereits in vielen Fällen eine automatische Strukturaufklärung organischer Verbindungen möglich; manche Utopie von gestern ist heute schon Realität.

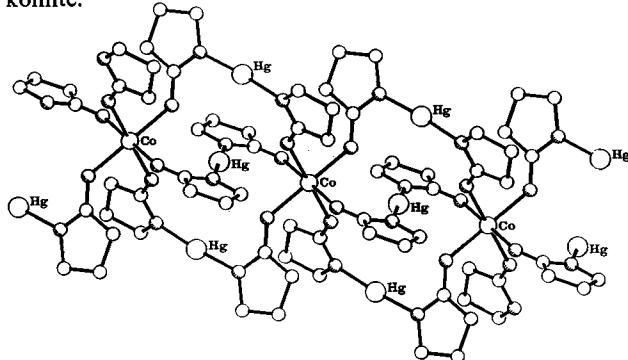
W. Bremser\*

*Angew. Chem. 100 (1988) 252...265*

Strukturaufklärung und künstliche Intelligenz

## Zuschriften

**16gliedrige Makrocyclen mit zentralen  $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO})_2^+$ -„Verstrebungen“ zwischen je zwei Co-Atomen charakterisieren die Struktur des ohne  $\text{NO}_3^-$ -Ionen abgebildeten Titelkomplexes, der Ionenaustauschereigenschaften haben könnte.**

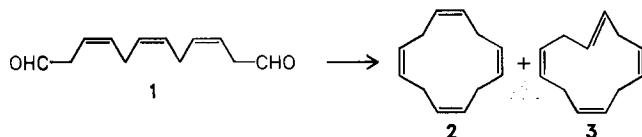


D. M. L. Goodgame\*, D. J. Williams\*, R. E. P. Winpenny

Angew. Chem. 100 (1988) 266...267

$[(\text{Hg}_3\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO})_6)(\text{NO}_3)_2]_n$ , ein makrocyclisches Bimetall-Kettenpolymer mit deprotonierten 2-Pyrrolidon-Brücken

**Ein einfacher, bisher unbekannter Kohlenwasserstoff** ist die Titelverbindung **2**. Sie konnte nun in einer vielstufigen Reaktionssequenz hergestellt werden, deren Abschluß die McMurry-Reaktion des Dialdehyds **1** ist. Dabei entstehen das all-*cis*-Isomer **2** und das *trans-cis*-Isomer **3**, die durch präparative Gaschromatographie getrennt wurden. Das Cyclooctatetraen-Homologe interessiert im Hinblick auf Cycloadditions- und Komplexbildungsverhalten.



M. Brudermüller, H. Musso\*

Angew. Chem. 100 (1988) 267...268

Synthese von all-*cis*-1,4,7,10-Cyclododecatetraen

**Katalytische Metathesereaktionen mit Carbenkomplexen sind möglich**, wenn diese auf anorganischen Trägern fixiert werden. Der sehr wirksame Polymerisationskatalysator des Phillips-Verfahrens „ $\text{SiO}_2/\text{Cr}$ “ konnte durch Anbindung von Mo- oder W-Carbenkomplexen vollständig in einen gut funktionierenden Metathesekatalysator umgewandelt werden. Mit Cr-Carbenkomplexen entsteht dagegen ein System, das weder polymerisations- noch metatheseaktiv ist.

K. Weiss\*, W. Guthmann, S. Maisuls

Angew. Chem. 100 (1988) 268...270

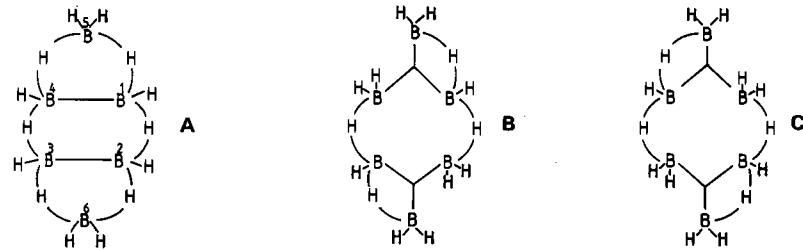
Heterogene Bimetall-Metathesekatalysatoren aus Carbenkomplexen des Fischer-Typs und dem reduzierten Phillips-Katalysator

**In situ entsteht „ $\text{B}_3\text{H}_7$ “ bei der Oxidation von  $\text{B}_3\text{H}_8^\ominus$  und der  $\text{Cl}^\ominus$ -Abstraktion aus  $\text{B}_3\text{H}_8\text{Cl}^\ominus$ . Aufgrund der NMR-Daten ist die dimere Form  $\text{B}_6\text{H}_{14}$  wahrscheinlich, für die A–C plausible Valenzstrukturen sind, da die Reaktivität von  $\text{B}_6\text{H}_{14}$  für einen Erhalt der ursprünglichen  $\text{B}_3\text{H}_7$ -Einheiten spricht.**

B. Brelochs, H. Binder\*

Angew. Chem. 100 (1988) 270...271

$\text{B}_6\text{H}_{14}$ , ein dimeres  $\text{B}_3\text{H}_7$ ?

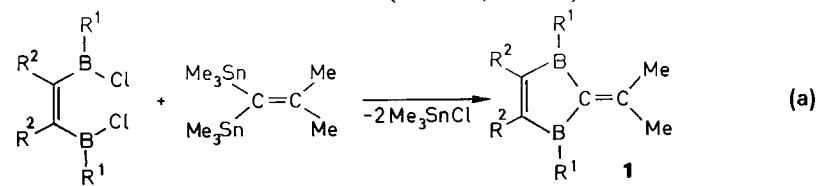


**Bis 100°C stabil** ist das erste 1,3-Dihydro-1,3-diborafulven **1**, das nach Gleichung (a) synthetisiert werden kann. **1** reagiert mit  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  zum  $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplex von **1**, in dem der Fulvenligand gefaltet vorliegt und das Mo-Atom verzerrt oktaedrisch koordiniert ist ( $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Et}$ ).

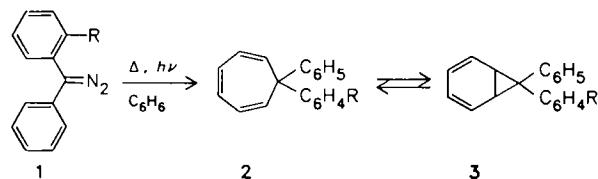
V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert\*

Angew. Chem. 100 (1988) 272...273

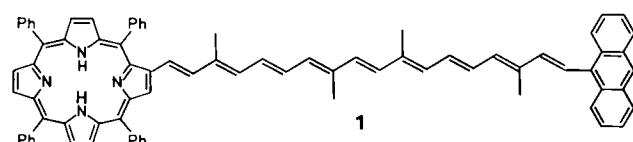
1,3-Dihydro-1,3-diborafulven-Derivate



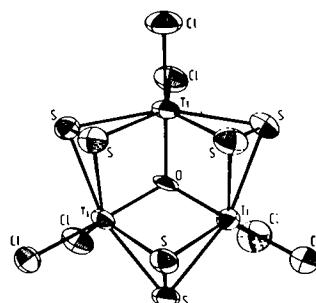
**Arbeiten bei hoher Verdünnung** war die Voraussetzung für die nun gelungene Carbenaddition von Diphenyldiazomethan **1a** und seinem Methyllderivat **1b** an Benzol. Während im Fall des Diphenylcarbenaddukts **2a/3a** nur etwa 35% Norcaradien im Gleichgewicht vorhanden sind, verschiebt die Anwesenheit der *ortho*-Methylgruppe die Gleichgewichtslage fast vollständig auf die Seite des Norcaradiens **3b** (**a**, R = H; **b**, R = CH<sub>3</sub>).



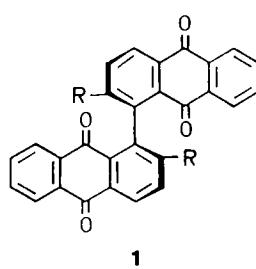
**Langkettige konjugierte Polyene können als molekulare Drähte fungieren.** Dies zeigt sich in den photophysikalischen Eigenschaften von Polyenen, die an den Enden mit Naphthyl-, Anthryl- und Tetraphenylporphyrinyl(TPP)-Resten substituiert sind. Wenn bei **1**, das durch eine Folge von Wittig-Reaktionen erhältlich ist, selektiv der Anthryl-Rest angeregt wird, findet eine starke TPP-Emission statt.



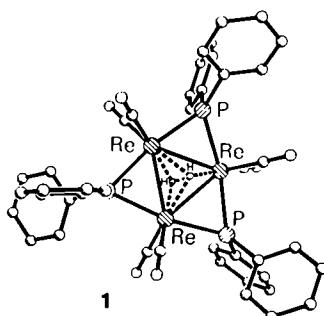
**Bereits Spuren von Sauerstoff** lassen bei der Reaktion von TiCl<sub>4</sub> und S(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> neben TiCl<sub>2</sub> auch [Ti<sub>3</sub>O(S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>] entstehen. Beide Verbindungen können mit Cl<sup>⊖</sup>-Ionen in Salze überführt werden, die röntgenographisch untersucht wurden. [Ti<sub>3</sub>O(S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2⊖</sup> ist quadratisch-pyramidal, [Ti<sub>3</sub>O(S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2⊖</sup> hat trotz nicht annehmender Metall-Metall-Bindungen die nebenstehende, clustertypische Struktur.



**Neue Informationen über die Eigenschaften chiraler Elektronentransferverbindungen** sollten durch die Kombination von chiropotischer und elektrochemischer Messung zugänglich werden. Am Bianthrachinon **1** wurde das Verfahren getestet. Dabei konnte von beiden Enantiomeren von **1**<sup>2(0)</sup> das CD-Spektrum erhalten werden. Ein Vergleich der Elektronenspektren von **1**<sup>2(0)</sup> und den Anthrachinon-Anionen ergab, daß **1**<sup>2(0)</sup> als Bisradikalanion formuliert werden muß (R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).



**Drei annähernd gleiche Re–Re-Bindungen** in **1** sprechen für eine Delokalisierung der vier π-Elektronen im Re-Dreiring dieses Clusters mit 44 Valenzelektronen. **1** schließt die Lücke zwischen den Clustern mit 48 und 46 und denen mit 42 Valenzelektronen und erwies sich in homogener Phase als Hydrierungskatalysator.



K. Hannemann\*

Angew. Chem. 100 (1988) 273...274

Bildung von Cycloheptatrien/Norcaradien-Systemen bei der Zersetzung von Diaryldiazomethanen in Benzol

F. Effenberger\*, H. Schlosser,  
P. Bäuerle, S. Maier, H. Port,  
H. C. Wolf\*

Angew. Chem. 100 (1988) 274...277

Synthese und optische Eigenschaften endständig substituierter konjugierter Polyene

U. Müller\*, V. Krug

Angew. Chem. 100 (1988) 277...278

[Ti<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2⊖</sup> und [Ti<sub>3</sub>O(S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2⊖</sup>, ein mehrkerniger Komplex mit einer für Cluster typischen Struktur

J. Daub\*, J. Salbeck, I. Aurbach

Angew. Chem. 100 (1988) 278...280

CD-Spektroelektrochemie, eine Methode zur Charakterisierung chiraler Elektronentransferreagentien und chiraler Reaktionszwischenstufen

H.-J. Haupt\*, P. Balsaa, U. Flörke

Angew. Chem. 100 (1988) 280...281

Neuer Typ eines ungesättigten *triangulo*-Übergangsmetallclusters und Homogenkatalysators

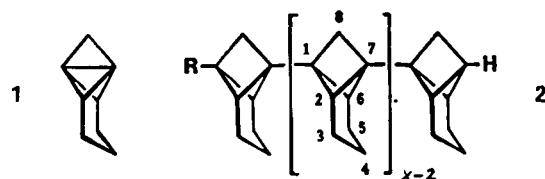
Die Insertion eines nicht-aktivierten Alkens in eine M-Si-Bindung eines katalytisch aktiven Übergangsmetallkomplexes wurde erstmals nachgewiesen. Darüber hinaus steht die Bildung von  $\text{CH}_4$  statt  $\text{SiMe}_4$  bei der Umsetzung von  $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Me}]$  mit  $\text{Me}_3\text{SiH}$  in klarem Widerspruch zum traditionellen Chalk-Harrod-Mechanismus für die übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierung von Olefinen. Beide Reaktionen sind Schlüsselschritte eines neu vorgeschlagenen Mechanismus dieser Reaktion.

F. Seitz, M. S. Wrighton\*

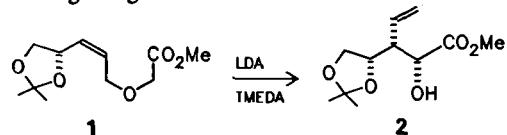
Angew. Chem. 100 (1988) 281 ... 283

Die photochemische Reaktion von  $[(\text{CO})_4\text{Co}(\text{SiEt}_3)]$  mit Ethylen und ihre Bedeutung für die Katalyse der Hydrosilylierung von Alkenen durch Carbonyl-cobalt-Komplexe

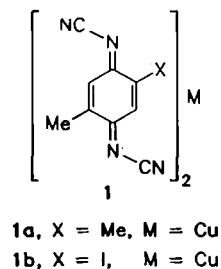
Die Struktur eines steifen Stäbchens haben die Polymere 2 ( $R = t\text{Bu}, \text{Ph}; x > 18$ ). Diese „Poly[1.1.1]propellane“ sind durch anionisch initiierte ( $t\text{BuLi}, \text{PhLi}$ ), ringöffnende Polymerisation erhältlich, bei der die zentrale CC-Einfachbindung im entsprechenden [1.1.1]Propellan 1 gebrochen wird. Strukturbeweisend sind vor allem CP-MAS- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.



Einen stereoselektiven Zugang zu Homoallylalkoholen eröffnet die Titelreaktion, die über Allyloxy-carbanionen verläuft. Die Diastereoselektivität bei der Umwandlung 1 → 2 ( $ds > 90\%$ ) ist höher als bei der analogen Claisen-Umlagerung.



Ein Radikal-anionensalz mit kontinuierlich steigender Leitfähigkeit bis hinab zu 1.2 K ist die Titelverbindung 1b. Diese Eigenschaft überrascht, denn ähnliche hochleitfähige Salze vom Typ 1,  $X = \text{Me}, \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $M = \text{Cu}, \text{Ag}$ , Alkalimetalle (Ausnahme: 1a) gehen zwischen 300 und 100 K in den halbleitenden Zustand über.



R. Brückner\*, H. Priepke

Angew. Chem. 100 (1988) 285 ... 286

Asymmetrische Induktion bei der [2,3]-Wittig-Umlagerung durch chirale Substituenten im Allylteil

Der aromatische Charakter des kürzlich gefundenen Pentaphosphacyclopentadienid-Ions 1 wird durch spektroskopische und chemische Befunde belegt. 1 ist das erste homocyclische aromatische System ohne Kohlenstoff. Durch Simultanreaktion von  $\text{LiP}_5$  und  $\text{LiC}_5\text{Me}_5$  mit  $\text{FeCl}_2$  ist die gezielte Synthese des gemischten Sandwich-Komplexes  $[(\eta^5-\text{P}_5)\text{Fe}(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)]$  möglich.

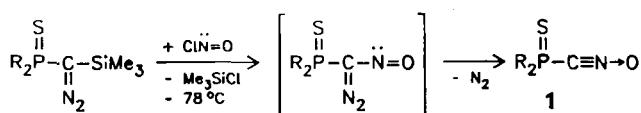


P. Erk, S. Hüning\*, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, H. C. Wolf

Angew. Chem. 100 (1988) 286 ... 287

Das Kupfersalz von 2-Iod-5-methyl-N,N'-dicyanochinonodimin – ein Radikal-anionensalz mit metallischer Leitfähigkeit bis zu tiefsten Temperaturen

Die Analogie zwischen einem 1,2-Bis(carbenoid) und einer Spezies mit Dreifachbindung  $[-\ddot{\text{C}}-\ddot{\text{N}}=\text{O} \leftrightarrow -\text{C}=\text{N}-\text{O}]$  war die Basis für die unten skizzierte Methode zur Synthese von Nitriloxiden. Bemerkenswert ist die direkte Einführung der NO-Gruppe. 1 ist zugleich das erste Nitriloxid mit P-gebundener CNO-Gruppe ( $R = i\text{Pr}_2\text{N}$ ).

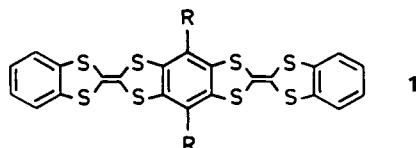


G. Sicard, A. Bacciredo, G. Crocco, G. Bertrand\*

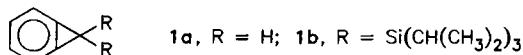
Angew. Chem. 100 (1988) 289 ... 290

Ein neuer Weg zu Nitriloxiden über  $\alpha$ -Nitroso-diazo-Derivate

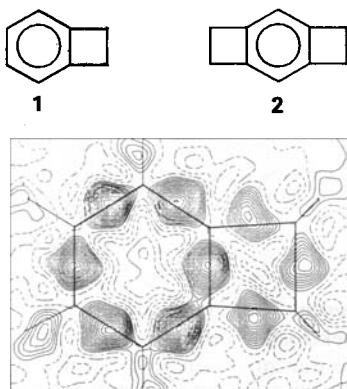
**Ein neuer Donor für CT-Komplexe, die Titelverbindung 1, enthält zwei Tetraphiafulvalen(TTF)-Einheiten, die über einen anellierten Benzolring miteinander verbunden sind. 1 ist in organischen Solventien löslich. Nach ersten Untersuchungen bildet 1 unter anderem mit Dichlordicyan-p-benzochinon (DDQ) CT-Komplexe, die separierte Donor- und Acceptorstapel enthalten. Die Pulverleitfähigkeit von  $1 \cdot \text{DDQ}$  beträgt nur  $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Möglicherweise macht sich hier bemerkbar, daß die sperrigen Substituenten R den Schichtabstand gegenüber dem in TTF-DDQ vergrößern ( $R = 3,5\text{-Di-}tert\text{-butylbenzyloxy}$ ).**



Für  $\pi$ -Elektronendelokalisierung im Benzolring trotz Anellierung eines Cyclopropenrings sprechen die röntgenographisch bestimmten Strukturen der Titelverbindungen **1a** und **1b**. Darüber hinaus findet man in beiden trotz der sehr sperrigen Substituenten von **1b** praktisch gleiche Bindungslängen und -winkel. Das Cyclopropabenzolgerüst ist in beiden Verbindungen nicht planar, wobei sich – aus sterischen Gründen – die Art der Symmetrierniedrigung in **1a** und **1b** unterscheidet.

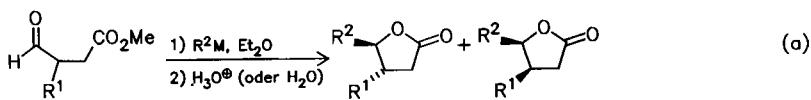


Nicht die Bindungslängen, wohl aber die -winkel im Benzolring werden durch die Anellierung von Vierringen (1 und 2) deutlich beeinflußt. Die Deformationselektronendicharkarte von 1 zeigt klar die gebogenen Bindungen im Vierring und ihre Wirkung auf die Bindungselektronendichten des Benzolrings.



Auch nach 36 Stunden noch unverändert aktiv ist das lichtinduzierte Redoxsystem aus Nitritotriethanol,  $\text{NAD}^{\oplus}$ , Pferdeleber-Alkohol-Dehydrogenase, Cyclohexanon und  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  mit der Titelverbindung  $[\text{Rh}(\text{L}_3)]^{3+}$  als Elektronenrelais. Auch die elektrochemisch initiierte enzymatische Reduktion von Cyclohexanon in einem analogen System läuft mit  $[\text{Rh}(\text{L}_3)]^{3+}$  als Redoxkatalysator ohne die Bildung von inaktivem  $(\text{NAD})_2$  ab. Da die reduzierte Form von  $[\text{Rh}(\text{L}_3)]^{3+}$  Carbonylverbindungen nicht reduziert, kann darüber hinaus mit dem beschriebenen System die Stereospezifität des Enzyms voll genutzt werden.

Hochdiastereoselektiv entstehen *trans*-substituierte  $\gamma$ -Lactone gemäß Gleichung (a), vor allem, wenn Cuprate als Organometallreagens verwendet werden. Bei Allyltrimethylsilan/TiCl<sub>4</sub> ist die Selektivität nur für sperrige Reste R<sup>1</sup> groß. Die  $\gamma$ -Lactone sind wertvolle Synthesezwischenprodukte, und ihre Bildung ist mechanistisch von Interesse, da sie als Test für die Gültigkeit des Felkin-Anh-Modells dienen kann ( $R^1 = \text{Me}, i\text{Pr}, \text{Ph}; R^2 = \text{Me}, n\text{Bu}, \text{Allyl}$ ).



P. Wolf, H. Naarmann, K. Müllen\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **290** ... 292

Ein konjugiertes Bis(tetrathiafulvalen)-System mit Tetrathia-s-indacen-Teilstruktur

R. Neidlein\*, D. Christen, V. Poignée,  
R. Boese\*, D. Bläser, A. Gieren\*,  
C. Ruiz-Pérez, T. Hübner

*Angew. Chem.* 100 (1988) **292** ... 293

Die Strukturen von 1*H*-Cyclopropabenzol und seinem 1,1-Bis(triisopropylsilyl)-Derivat

R. Boese\*, D. Bläser

*Angew. Chem.* 100 (1988) **293** ... 295

Strukturen und Deformationselektronendichten von 1,2-Dihydrocyclobutabenzo[*a*] und 1,2,4,5-Tetrahydronicotinobenzo[*a,d*]benzol

M. Franke, E. Steckhan\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **295** ... 297

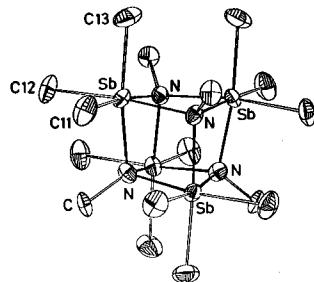
Tris(2,2'-bipyridyl-5-sulfonsäure)rhodium(III), ein verbesselter Redoxkatalysator für die lichtinduzierte und die elektrochemisch initiierte enzymatische Reduktion von Carbonylverbindungen

T. Kunz, H.-U. Reiβig\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **297** ... 298

Ein neuer Weg zu *trans*-substituierten  $\gamma$ -Lactonen

**Eine unerwartet einfache Struktur** hat das Produkt der Reaktion von Antimonpentachlorid und Methylbis(trimethylsilyl)amin. Es ist die erste cubanartige Struktur, die ausschließlich aus Antimon- und Stickstoffatomen aufgebaut ist.

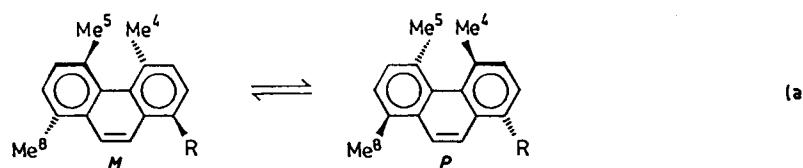


W. Neubert, H. Pritzkow,  
H. P. Latscha\*

Angew. Chem. 100 (1988) 298...299

Synthese und Struktur eines Azastibacubans

**Niedriger als früher angenommen!**  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und/oder durch „on-line-Racemisierung“ wurden für mehrere tetrasubstituierte Phenanthrene die  $\Delta G^+$ -Werte der Helix-Inversion gemäß (a) bestimmt. Sie betragen etwa  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ , was einer Halbwertszeit von wenigen Sekunden entspricht, während  $\Delta G^+$  für die Verbindung mit  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  früher zu ca.  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  und damit  $t_{0.5}$  zu ca. 4 h abgeschätzt worden war ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}(\text{Me})\text{OH}, \text{CH}(\text{CMe}_3)\text{OH}$ ).

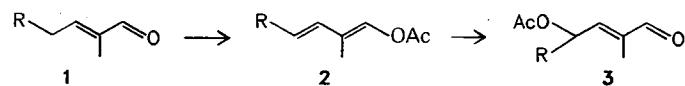


A. Manschreck\*, E. Gmahl,  
T. Burgemeister, F. Kastner, V. Sinnwell

Angew. Chem. 100 (1988) 299...301

Wie hoch ist die Aktivierungsbarriere für die Helix-Inversion von 1,4,5,8-tetrasubstituierten Phenanthrenen?

**Industrielle Bedeutung für den Aufbau von Terpenen, z. B. Vitamin A,** haben die Titelverbindungen 3,  $\text{R}=\text{H}$  oder  $\text{OAc}$ . Einen neuen, einfachen Zugang bietet die Oxidation der Dienylacetate 2 mit umweltfreundlichen Oxidationsmitteln wie Sauerstoff und Peressigsäure. Die Verbindungen 2 lassen sich durch Acetylierung der Aldehyde 1 herstellen.

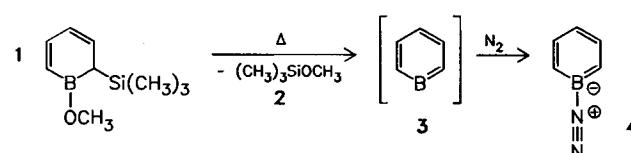


R. H. Fischer\*, H. Krapf, J. Paust

Angew. Chem. 100 (1988) 301...302

$C_5$ -Bausteine für Terpensynthesen:  $\gamma$ -Acetoxylierung von (E)-2-Methyl-2-butenalen

**Auf äußerst milde Weise stabilisiert ist Borabenzol 3 im matrixisolierten Borabenzol-Stickstoff-Addukt 4,** das sich IR-spektroskopisch nachweisen ließ. Generell gilt, daß Boraarene und Boraethene nur zu fassen sind, wenn die Elektronenlücke am Bor durch einen Donor gefüllt ist. 4 bildet sich via 3 bei der Blitzpyrolyse von 1 in  $\text{N}_2$  als Trägergas.

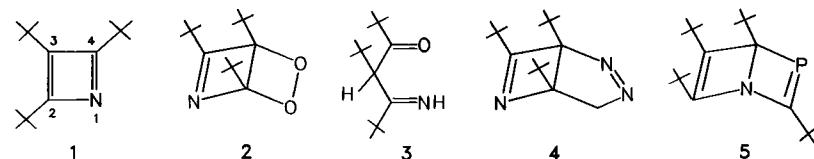


G. Maier\*, H. P. Reisenauer,  
J. Henkelmann, C. Kliche

Angew. Chem. 100 (1988) 303

Stickstoff-Fixierung durch Borabenzol

**Das erste kinetisch stabilisierte Azet, die Titelverbindung 1, ist oxidationsempfindlich** ( $\rightarrow$  Bildung des Dioxetans 2) und wird mit Wasser zum  $\beta$ -Iminoketon 3 hydrolysiert. Sterisch nicht aufwendige Cycloadditionspartner wie Cyclopentadien oder etwa Diazomethan ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) ( $\rightarrow$  Bildung des Addukts 4) greifen C-2/C-3 an, solche mit raumfüllenden Resten wie etwa Acetylendicarbonsäureester oder *tert*-Butylphosphphaacetylen ( $\text{P}\equiv\text{C}(\text{Bu})$ ) ( $\rightarrow$  Bildung des Bicyclus 5) reagieren an N-1/C-4.

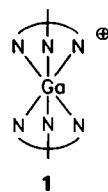


U. J. Vogelbacher, M. Ledermann,  
T. Schach, G. Michels,  
U. Hees, M. Regitz\*

Angew. Chem. 100 (1988) 304...306

Reaktivität von Tri-*tert*-butylazet

**Tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)hydridoborat**  
 $[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]^{\oplus}$  als formales Cyclopentadienid-Analogon ergab mit  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{GaCl}_3$  die Kationen  $[\text{HB}(\text{pz}^*)_3\text{M}]^{\oplus}$  1, mit  $\text{InCl}_3$  dagegen das neutrale  $[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]\text{InCl}_2$ . 1,  $\text{M} = \text{Ga}$ , weist zwei parallele  $\text{N}_3$ -Ebenen auf - in Einklang mit der Erwartung, daß  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ga}]^{\oplus}$  eine Sandwichverbindung mit parallelen Ringen sein sollte.



A. H. Cowley\*, C. J. Carrano,  
R. L. Geerts, R. A. Jones\*, C. M. Nunn  
*Angew. Chem. 100 (1988)* 306 ... 307  
Neue  $\text{Al}^{\text{III}}$ - und  $\text{Ga}^{\text{III}}$ -Komplexkationen

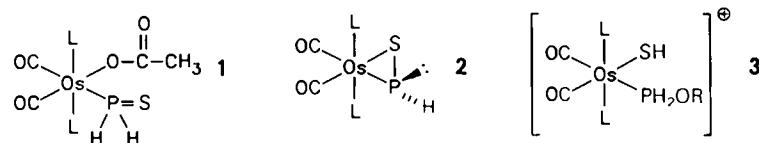
**Diastereoselektivitäten bis zu 93:7** werden bei einer Reaktionstemperatur von 0 oder  $25^{\circ}\text{C}$  erreicht, wenn man (*S*)- oder (*R*)-Aminosäuremethylester-hydrochloride und Formaldehyd (Bildung einer chiralen Schiffsschen Base) mit Dienen umsetzt. Die Abspaltung der chiralen Hilfsgruppe wurde für Phenylglycin- und Serinderivate erfolgreich durchgeführt. Aus Phenylglycin und Cyclopentadien entstand so schließlich der Azabicyclus 1 enantiomerrein, aus Isopren und Serin das Didehydropiperidin 2.



H. Waldmann\*  
*Angew. Chem. 100 (1988)* 307 ... 308

Aminosäuremethylester als chirale Auxiliare in Aza-Diels-Alder-Reaktionen in wäßriger Lösung

**Die Titelverbindung 2 entsteht bei der Abspaltung von Essigsäure aus 1.** Ungewöhnlich an 2 ist seine reversible Reaktion mit Alkohol + Säure zu 3. Gute Ausbeuten werden bei der Reaktion 1 → 2 nur erhalten, wenn die  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ -Gruppe intermediär in die  $\text{CF}_3\text{CO}_2$ -Gruppe umgewandelt wird. Das Selen-Analogon von 2 wurde ebenfalls synthetisiert ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}; \text{L} = \text{PPh}_3$ ).



D. S. Bohle, C. E. F. Rickard,  
W. R. Roper\*  
*Angew. Chem. 100 (1988)* 308 ... 310  
 $[\text{Os}(\eta^2\text{-PHS})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , ein stabiler  $\eta^2\text{-Thioxophosphoran(H-P=S)-Metallkomplex}$

## Neue Bücher

*Organoselen- und -tellurchemie im Aufwind*  
Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis  
C. Paulmier

The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds, Vol. 1  
S. Patai, Z. Rappoport

Organoselenium Chemistry  
D. Liotta

A Pictorial Approach to Molecular Bonding  
J. G. Verkade

Ab-initio Molecular Orbital Theory  
W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople

Symmetry through the Eyes of a Chemist  
I. Hargittai, M. Hargittai

Tin in Organic Synthesis  
M. Pereyre, J. P. Quintard, A. Rahm

Methanol. Chemie- und Energierohstoff.  
Die Mobilisation der Kohle  
F. Asinger

W. W. du Mont  
*Angew. Chem. 100 (1988)* 311

R. Janoschek  
*Angew. Chem. 100 (1988)* 312

W. Kutzelnigg  
*Angew. Chem. 100 (1988)* 312

E. Heilbronner  
*Angew. Chem. 100 (1988)* 313

J. K. Stille  
*Angew. Chem. 100 (1988)* 314

K. Dialer  
*Angew. Chem. 100 (1988)* 314

**Biohalogenation. Principles, Basic Roles, and Applications**  
S. L. Neidleman, J. Geigert

F. Lingens, K.-H. van Pee  
*Angew. Chem.* 100 (1988) **315**

**Spectroscopy with Polarized Light.  
Solute Alignment by Photoselection in  
Liquid Crystals, Polymers, and Membranes**  
J. Michl, E. W. Thulstrup

G. Snatzke  
*Angew. Chem.* 100 (1988) **315**

#### **Neue Geräte und Chemikalien A-68**

#### **Bezugsquellen A-79**

Englische Fassungen aller Aufsätze und Zuschriften dieses Heftes erscheinen in der Februar-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE International Edition in English". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im März-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt wird.

**ANGEWANDTE CHEMIE schneller beim Leser:** Damit die „Angewandte“ überall in der Welt schnell ihre Leser erreicht, werden seit Januar 1988 alle außereuropäischen Bezieher die Zeitschrift per Luftpost oder Luftfracht erhalten (Versand per Seeweg ist auf ausdrücklichen Wunsch weiterhin möglich). Die kurzen Publikationsfristen bei Zuschriften sollten damit für alle unsere Leser und Autoren nicht nur auf dem Papier stehen.

Die Redaktion

# **ANGEWANDTE** **CHEMIE**

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

#### **Kuratorium:**

H. Schmidbaur, K. Decker, H. Dörfel, H. Harnisch,  
H. Offermanns, H. Paulsen, C. Rüchardt, H. Rudolph,  
H. G. von Schnering, D. Seebach, G. Tölg, G. Wegner,  
Al. Weiss, E.-L. Winnacker

#### **Redaktion:**

P. Göltz, G. Kruse, E. Weber mit E. Schweikart  
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602315

Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

#### **Verlag und Anzeigenabteilung:**

VCH Verlagsgesellschaft mbH  
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim

Tel. (06201) 602-0

Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

#### **Erscheinungsweise:** Monatlich.

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

**Adressenänderungen und Reklamationen** teilen Sie bitte, je nach Weg, auf dem Sie die Zeitschrift beziehen, Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

**Buchbesprechungen:** Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

#### **Bezugspreise:**

Jahresbezugspreis . . . . . DM 660.00

Einzelheft . . . . . DM 60.00

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):

Institutionelle Mitglieder . . . . . DM 460.00

Ordentliche persönliche Mitglieder . . . . . DM 250.00

Studentische Mitglieder . . . . . DM 98.00

In allen Preisen ist die gesetzliche Mehrwertsteuer enthalten.  
Versandkosten werden zuzüglich berechnet.

GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

**Lieferung:** Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, nach dem Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

**Abbestellungen** sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens drei Monate vor diesem Termin beim Verlag eingegangen sein.

**For the USA and Canada:** Published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telex 5101011104 VCHPUB; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 395.00 including postage and handling charges; reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. - Printed in the Federal Republic of Germany.

**U.S. Postmaster:** Send address changes to VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.